

Úprava povrchových vlastností celulóзовých derivátů fyzikálními a chemickými postupy

Kateřina Vacková

Bakalářská práce
2008



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

nascannované zadání s. 1

nascannované zadání s. 2

ABSTRAKT

Byla provedena literární rešerše a zpracován teoretický základ možnosti úpravy celulózy a jejich derivátů fyzikálními a chemickými postupy.

V této části jsou traktovány strukturní charakteristiky celulóзовých materiálů, jejich reaktivita, rozpustnost a další fyzikální a chemické vlastnosti.

V experimentální části jsou uvedeny výsledky orientačního studia povrchové úpravy hydroxyethylcelulózy orthonitrobenzaldehydem. Substituční modifikace je stimulována UV zářením a koronovým vývojem.

Klíčová slova: Celulóza, deriváty celulózy, hydroxyethylcelulóza, struktura a vlastnosti, metody modifikace, rozpustnost, fotochemické procesy, transformace polymerů, plazmochemické procesy transformace polymerů, UV- VIS spektra, charakterizace produktů, transformace s HEC a s o- nitrobenzaldehydem.

ABSTRACT

There was studied appropriate literature concerury of the surface transformation of cellulose and it's derivatines by means of substitution reaktions on free hydroxyl groups. There are reviewed structural characteristics of cellulosics , their reactivity, solubility and the other physical and chemical propertives.

In the experimental part of this work there are given some simple fundamental results of hydroxyethylcellulose transformation with o- nitrobenzaldehyde. There are given UV-VIS spectra preferably. This orientation of the study will continue in diplome work in the future.

Keywords: Celulose, derivates of celulosity, hydroxyethylcellulosa, structure and karakter, methods and modification, solubility, fotochemical processes, transformation of polymers, plasmochemical processes transformation polymers, UV-VIS spektrum, characterization of products, transformation with HEC and with o- nitrobenzaldehyde.

Na tomto místě bych ráda vyjádřila poděkování za profesionální přístup a odborné vedení, za všechny rady, náměty a připomínky vedoucímu bakalářské práce panu prof. Ing. Lubomíru Lapčíkovi Dr.Sc;Dr.h.c

OBSAH

ÚVOD.....	7
I TEORETICKÁ ČÁST	8
1 STRUKTURA POLYMERNÍHO ŘETĚZCE A NADMOLEKULOVÉ USPOŘÁDÁNÍ V BUNIČINĚ, RESPEKTIVE V TENKÝCH VRSTVÁCH PRODUKTŮ.....	10
1.1 REAKTIVITA CELULÓZY A JEJICH DERIVÁTŮ.....	14
1.1.1 Krystalický a amorfni podíl celulózy	14
1.2 FYZIKÁLNÍ STRUKTURA POVRCHU	15
1.2.1 Fyzikálně chemické vlastnosti celulózy	15
1.2.2 Sorpce vodných par	16
1.3 METODY STANOVENÍ POVRCHOVÝCH VLASTNOSTÍ.....	17
1.4 MOŽNÉ POSTUPY CHEMICKÉ PŘEMĚNY CELULÓZY A JEJICH DERIVÁTŮ	17
1.4.1 Určení stupně substituce a polohy substituentů derivátů celulózy.....	19
1.4.2 Substituce vodíku v hydroxylových skupinách celulózy	21
1.4.3 Relativní reaktivita hydroxylových skupin celulózy	24
1.5 FYZIKÁLNÍ POSTUPY ÚPRAVY POVRCHOVÝCH VLASTNOSTÍ	25
1.6 ROZPOUŠTĚDLA CELULÓZY	25
1.7 ULTRAFIALOVÉ, INFRAČERVENÉ A NMR – SPEKTRUM CELULÓZY	28
1.8 HEMICELULÓZA.....	30
1.8.1 Výskyt hemicelulózy	30
1.8.2 Stavěbní jednotky hemicelulózy	31
II II. PRAKTICKÁ ČÁST.....	34
1.1 CHARAKTERIZACE VZORKU HEC	35
1.1.1 Modifikační reaktant	35
1.2 FOTOHEMICKÁ AKTIVACE.....	36
ZÁVĚR	38
SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....	39
SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK	40
SEZNAM OBRÁZKŮ	41
SEZNAM TABULEK.....	42

ÚVOD

Zásoby energetických surovin mají omezený limit z hlediska jejich výskytu v přírodě. Ropa a zemní plyn jako základní energetické zdroje v současnosti vystačí lidstvu jen pro nejbližších 50 respektive 100 let. Proto se jeví aktuálním hledání náhradních energetických zdrojů.

Výhodným energetickým surovinovým zdrojem je fytomasa produkovaná rostlinnými společenstvími pomocí fotosyntézy z CO_2 a H_2O . Jejím hlavním produktem je celulóza, hemicelulóza a lignin, vedle celé řady dalších organických sloučenin.

Roční produkce dřevní hmoty (hlavní představitel lignocelulózových materiálů) v České republice se pohybuje okolo 8 miliónů tun. Z této produkce jsme schopni využít jen přibližně 64 %. I když zbytek ročního přírůstku se smysluplně podílí na regeneraci přírodního fondu, přesto je zde ještě rezerva pro energetická použití okolo 2 miliónů tun ročně. Toto množství vedle lignocelulózových složek primární zemědělské produkce může být racionálně k dispozici pro chemické zpracování , respektive pro bioenergetiku.

Mnohé produkty zpracovatelského dřevařského, polygrafického a textilního průmyslu se využívají také pro jejich povrchové užité vlastnosti. Termickou, fotochemickou a mikrobiologickou stabilitu těchto výrobků možno zvýšit respektive upravit povrchovým zušlechtěním fyzikálními a chemickými postupy.

Proto cílem této bakalářské práce je získání primárních informací o možnostech úpravy vlastností celulózy na jejím povrchu.

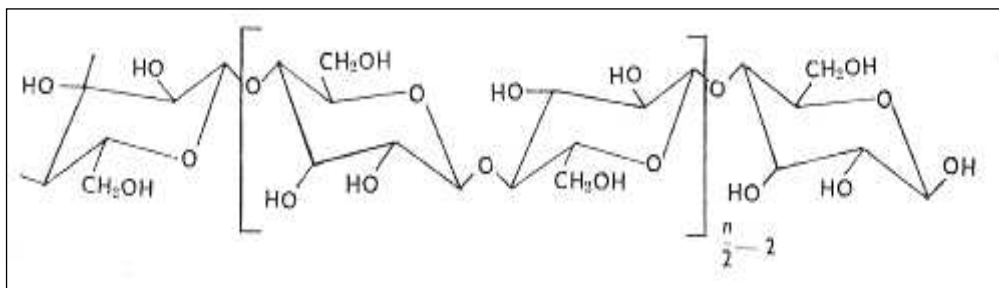
I. TEORETICKÁ ČÁST

Cílem této části je poskytnout ucelenou informaci o základní struktuře celulózy a jejich derivátů z hlediska dostupných informací v literatuře knižní, časopisné a patentové. Vyústěním této literární rešerše je návrh procesu povrchové derivatizace celulózy a jejich derivátů prostřednictvím reaktivních skupin v základním, respektive v modifikovaném řetězci.

1 STRUKTURA POLYMERNÍHO ŘETĚZCE A NADMOLEKULOVÉ USPOŘÁDÁNÍ V BUNIČINĚ, RESPEKTIVE V TENKÝCH VRSTVÁCH PRODUKTŮ

Pojmem celulóza rozumíme přírodní makromolekulární látku, která je složena z β -D- glukopyranózových jednotek spojených lineárně v poloze 1 \rightarrow 4.

Základní stavební jednotkou celulózy je již zmiňovaná β -D- glukopyranóza, která se nachází v nejstabilnější C_1 konformaci. Vyšší stavební jednotkou celulózy je celobióza, disacharid skládající se ze dvou β -D- glukopyranózových jednotek spojených v polohách 1 \rightarrow 4 (4- β -D- glukopyranóza a 1- β -D- glukopyranóza). Postupným prodlužováním řetězce se dostáváme k oligosacharidům se třemi až deseti β -D- glukopyranózovými jednotkami (celotrióza, celotetróza, atd.) až k makromolekule celulózy, kde n znamená stupeň polymerizace a dosahuje v nativní celulóze hodnotu až 14 000. [1]



Obr. 1 Chemická stavba celulózové makromolekuly

Vzdálenost mezi uhlíkovými atomy je 0,14 nm (nanometr) a mezi uhlíkovým a kyslíkovým atomem je vzdálenost 0,135 nm ; β -D- glukopyranózová jednotka má délku 0,515 nm. Délka celulózové makromolekuly závisí na polymerizačním stupni (n) a je možno ji vyčíslit ze vztahu : $n * 0,515 \text{ nm}$. Jestliže je délka stupně polymerizace 14 000, dosahuje délka celulózové makromolekuly téměř 0,01 mm (milimetr). Sousední β -D- glukopyranózové jednotky jsou navzájem otočeny o 180° . Úhel $C_1 - O - C_4$ ale není konstantní a jeho hodnota je v rozmezí 109° až 120° . Deformace úhlu v tomto rozmezí není energeticky náročná.

Celulóza získaná libovolným způsobem je směs celulózových molekul různého polymeračního stupně, respektive relativní molekulové hmotnosti.

Při výrobě a zpracování buničin se na zjištění relativní molekulové hmotnosti využívá viskozimetrická metoda. Na rozpouštění celulózy a buničin se používá cuoxam (amoniakální roztok hydroxidu měďnatého), respektive jeho obdoby s 1,2 – diaminoetanomem (cuoxén) a kademnaté analogy (cadoxam a cadoxén).

Relativní molekulová hmotnost se vyčíslí ze Staudingerovy rovnice :

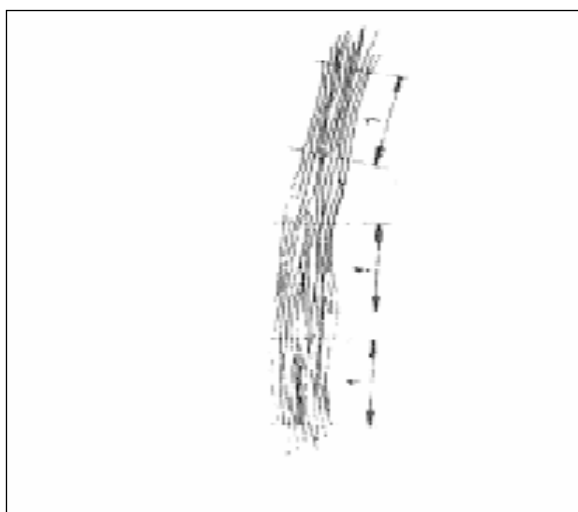
$$[\eta] = K_m * M$$

kde $[\eta]$ je hraniční viskozita nulové koncentrace,

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \eta_{sp} / c, \text{ přičem}$$

$\eta_{sp} = \eta - \eta_0 / \eta_0$, kde η je viskozita celulózového roztoku a η_0 je viskozita rozpouštědla.

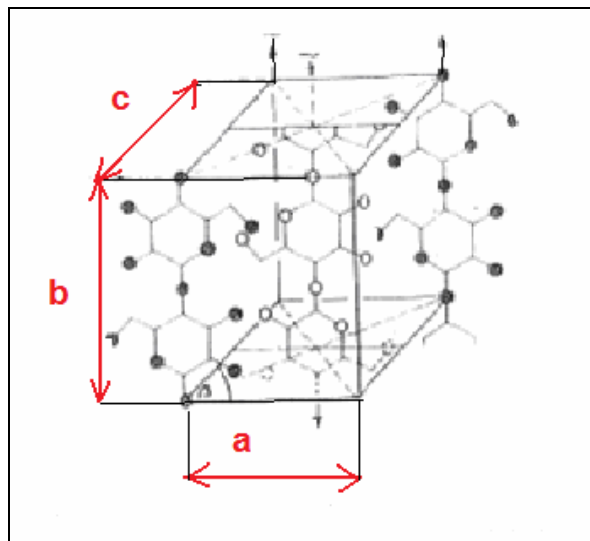
Jednotlivé makromolekuly celulózy jsou ve vláknech zčásti pravidelné a zčásti uspořádané volně a vytváří mikrofibrily, které jsou dále pospojované do fibril, vytvářejících buněčnou stěnu rostlin a dřevin. Elektronovým mikroskopem se zjistilo, že mikrofibrily (elementární fibrily) mají průměr 3,5 až 4,0 nm.[3]



Obr. 2 Uspořádání celulózových makromolekul v mikrofibrilách

Tloušťka mikrofibril byla předmětem diskuze a někteří autoři uvažovali o průměru mikrofibril 4,0 ; 8,0 ; 12,0 nm i více. Vyšší hodnoty může vyvolat agregace mikrofibril.

Mikrofibrily jsou dále pospojované do fibril, které mají tloušťku několik desítek μm (spodní hranice viditelnost pod mikroskopem). V uspořádaných oblastech mikrofibrily vytváří krystalovou mřížku poskytující charakteristický rentgenogram. Tato část celulózy se nazývá **krystalický podíl**. Prostor mezi krystalitmi a okrajové oblasti mikrofibril je složen z amorfni celulózy. Krystality mají průměr 3,0 až 6,0 nm, délku 5,0 až 25,0 nm. Pomocí kontrolované hydrolýzy se zjistila délka asi 10,0 nm. Celulózová makromolekula má v krystalové modifikaci I (0,8 nm \times 0,4 nm) a v krystalové modifikaci II (0,43 nm \times 0,73 nm) a průřez asi 3,2 nm². Mikrofibrila se skládá ze svazku 42 makromolekul a fibrila s průřezem 20,0 nm \times 20,0 nm asi z 1200 makromolekul. [1]

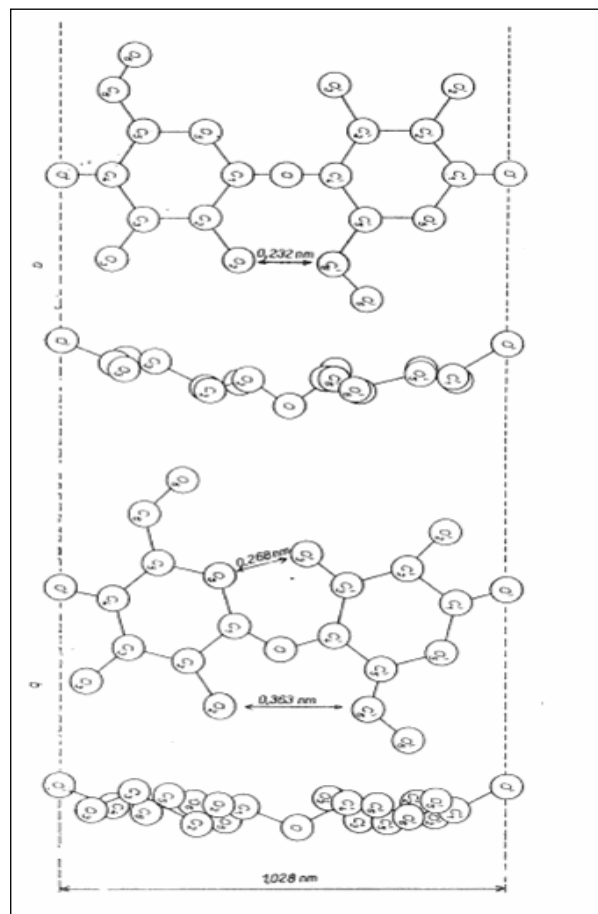


Obr. 3 Základní krystalová jednotka celulózy

Rentgenogramy přírodní celulózy (celulóza I) nezávislé od jejího původu jsou identické, což znamená, že přírodní celulóza má identickou krystalickou strukturu. Kvantitativním vyhodnocením rentgenografických údajů se určila krystalická struktura celulózy I, která má základní parametry zlepšené podle nejnovějších poznatků uvedených na obrázku č. 3.

Rovina β - D – glukopyranózových jednotek leží v rovině ab krystalu a podél os celulózového řetězce je paralelně s osou b. V krystalu jsou dvě série celulózových makromolekul uspořádané ve směru osy b proti sobě. Vzdálenost mezi atomy sousedních makromolekul určuje charakter sil, které se zúčastňují tvorby krystalové mřížky. Ve směru osy b působí vazby ($1 \rightarrow 4'$) - β - D – glukozidická vazba), ve směru osy a je mezi glukózovými jednotkami vzdálenost 0,25 nm a mohou zde vznikat vodíkové vazby. Ve směru osy c je nejmenší vzdálenost 0,31 nm a mohou se tu uplatňovat van der Waalsovy síly.

Minimálně 40 % celulózy v krystalickém stavu a asi 26 % hydroxylových skupin se zúčastní na vytváření vodíkových vazeb. Upřesněním Meyerovho – Mischovo uspořádání celobiózového seskupení se získá ohnutá (bent) konformace (Hermansova konfirmace).



Obr. 4 Prostorové uspořádání β - D ($1 \rightarrow 4$) vázaných D- glukopyranózových jednotek v krystalitě celulózy o délce 1,028 nm

1.1 Reaktivita celulózy a jejích derivátů

Z hlediska nadmolekulové struktury je výhodné považovat celulózu za krystalickou látku. V tomto smyslu se celulóza vyznačuje polymorfií a může se vyskytovat ve čtyřech krystalových modifikacích. Parametry krystalové mřížky pro uvedené krystalové modifikace jsou uvedeny v tabulce. V přírodě vzniká biosyntézou celulóza I. Celulóza II vzniká účinkem silných alkálií na celulózu I. Celulóza III vzniká nabobtnáním celulózy I nebo celulózy II v amoniaku, bezvodém monomethylaminu a monoethylaminu. Celulóza IV vzniká účinkem tepla na celulózu III prostředí glycerolu. Mimo uvedené krystalové modifikace je známa také celulóza x, která vzniká účinkem kyseliny chlorovodíkové o koncentraci 39 až 42 % na celulózu. [5]

Tab. 1 Parametry krystalové mřížky krystalových modifikací celulózy

Název	Krystalická soustava	α (nm)	b (nm)	c (nm)
Celulóza I	Jednoklonná	0,82	1,03	0,79
Celulóza II	Jednoklonná	0,80	1,03	0,91
Celulóza III	Jednoklonná	0,78	1,03	1,00
Celulóza IV	Jednoklonná	0,81	1,03	0,79

1.1.1 Krystalický a amorfní podíl celulózy

Chemická reaktivita celulózy závisí na její makromolekulové struktuře a selektivní reaktivitě hydroxylových skupin β - D – glukopyranózových jednotek. Nadmolekulová struktura je důležitým faktorem pro určování rozpustnosti celulózy, protože reakce se často uskutečňují mnohem rychleji v amorfních oblastech a tuto část celulózy můžeme z chemického hlediska definovat jako celulózu přístupnou pro chemická činidla. V jistém smysle se celulóza skládá z přístupných (amorfních) a nepřístupných oblastí.

Pomocí rentgenografického sledování se zjistilo, že čištěná celulóza (z dřevin, bavlny,..) obsahuje 69 až 71 % krystalického podílu mercerizovaná celulóza 48 % a viskózní hedvábí 38 až 40 % přičemž se používá různá technika rentgenografie a způsob vyhodnocení rentgenografie. Podobné výsledky se získaly pomocí infračervené spektroskopie a celulózy. Z dalších způsobů je možno využít sorpci pár H_2O a sorpci

jódu, výměnu vodíkových hydroxylových skupin tritium, která umožňuje využít radiační detekci.

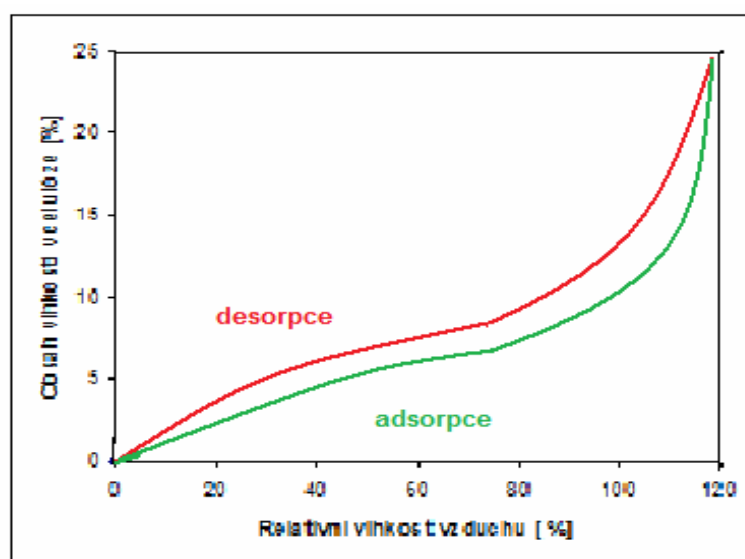
Chemická reakce uskuteční nejdříve v amorfni oblasti, čehož se využívá na jejich sledování pomocí kyselé hydrolyzy. Šarkov pomocí úbytku hmotnosti při kyselé hydrolyze, zjistil že bavlna má 70 % amorfniho podílu, chemická buničina 15 % a viskózní hedvábí 45 %.[4]

1.2 Fyzikální struktura povrchu

1.2.1 Fyzikálně chemické vlastnosti celulózy

Z poznatků o nadmolekulové struktuře celulózy, o možnostech amorfniho a krystalického podílu a existence vícero krystalových modifikací vyplývá, že celulóza nemůže mít stejnou měrnou hmotnost. Měrná hmotnost se mění v závislosti od původu, způsobu izolace a úpravy. Závisí také na stupni nabobtnání a charakteru kapaliny použité na její určení. Měrná hmotnost vypočítaná z röntgenografických údajů pro amorfni podíl celulózy I je 1,471 až 1,489 g / cm³ a pro krystalický podíl 1,590 až 1,630 g / cm³.

Celulózní vlákna mají dva indexy lomu. Rozdíl mezi indexem lomu v axiálním a příčném směru je mírou dvojlomu. Axiální a příčné indexy lomu má bavlna 1,578 a 1,532. Celulózní vlákna fluoreskují v ultrafialovém světle : bavlna bílá s modrým nádechem a bělená sulfitová buničina bílá. [7]

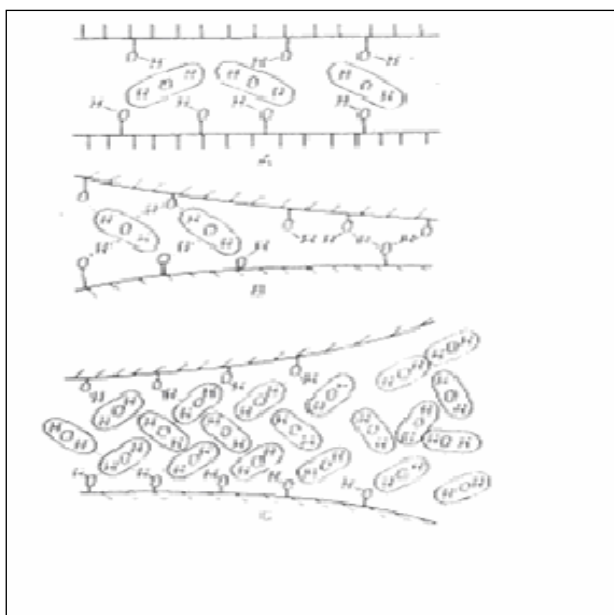


Obr. 5 Sorpční izoterma celulózy (bavlna)

1.2.2 Sorpce vodných par

Celulóza v přírodní a regenerované formě váže určité množství vlhkosti, které je v rovnováze s vlhkostí okolní atmosféry. Tento rovnovážný obsah vlhkosti celulózy závisí na teplotě a relativní vlhkosti prostředí. Při stejné vlhkosti prostředí je obsah vlhkosti celulózy zjištěný při procesu desorpce vyšší než při procesu adsorpce. Pro každou teplotu dostáváme sorpční a desorpční izotermu.

Poloha a tvar izotermem jako i efekt hysterézy závisí na původu a způsobu přípravy zkoumaných vzorků celulózy. Všeobecně se uvažuje, že v počáteční skloněné oblasti křivek se molekuly vody vážou na volné hydroxylové skupiny v amorfních oblastech celulózy. Ve střední, ploché oblasti křivek nastává adsorpce vody na hydroxylové skupiny, které se po roztrhnutí vodíkových vazeb mezi celulóзовými řetězci uvolňují nabobtnáním a další molekuly vody i na molekuly vody, které byly předtím vázané na celulózu. [7]



Obr. 6 Sorpce vody na celulózu. Molekuly vody se vážou v amorfní oblasti na volné hydroxylové skupiny (A) na hydroxylové skupiny uvolňující se procesem bobtnání (B) a molekuly vody vázané už na celulózu (C)

Poslední strmá oblast křivek zahrnuje proces rozpouštění (solvatace) celulózy v amorfních oblastech (obr. C), přičemž krystalické oblasti zůstávají nezměněny.

1.3 Metody stanovení povrchových vlastností

V zásadě možno rozdělit metody stanovení povrchových vlastností tenkých filmů, respektive vláknitých útvarů celulózy a jejich derivátů metodami :

- A) Chemickými
- B) Fyzikálními
- C) Mechanickými

Jedině komplet výsledků těchto měření může poskytnout ucelenou informaci o komplexní struktuře, uspořádání z hlediska molekulového, případně morfologického a struktuře a vlastností specifických doménu situovaných na povrchovém rozhraní celulóžický materiál okolí tepelné prostředí (vzduch).

Z hlediska chemické analýzy jsou užitečnými aplikačními metodami studia optické emisní spektroskopie poskytující přehled o povrchovém zastoupení v charakteristických složkách (krystalech, amorfních doménech) .

Z hlediska morfologie jsou zatím nejúspěšnější užívané metody rentgenostrukturní analýzy a to jak difraktografické metody (Debye – Schéererova, Lauleho, ...) ve spojitosti s Fourierovou analýzou difraktogramu, dále metody rentgenové spektroskopie a molekulární spektrometrické metody (UV-VIS, FTIR, NMR, DIELEKTRICKÁ SPEKTROSKOPIE, aj.)[10]

1.4 Možné postupy chemické přeměny celulózy a jejich derivátů

Základní skelet celulózní makromolekuly se skládá z anhydro β - D – glukopyranózových jednotek lineárně vázaných v polohách 1→4. Glukopyranózové jednotky mají tři volné hydroxylové skupiny , primární na C_6 a sekundární na C_2 a C_3 . První glukózová jednotka má mimo toho také sekundární hydroxylovou skupinu na C_4 a poslední jednotka aldehydickou skupinu v poloacetátové formě na C_1 .

V makromolekule celulózy jsou přítomné také β - D- glukozidické vazby, které vznikly dehydratací poloacetátové hydroxylové skupiny na C_1 a hydroxylové skupiny na C_4

následující glukopyranózové jednotky. Dále obsahuje glykolové seskupení na C_2 a C_3 , středních β - D – glukopyranózových jednotkách a glycerolové seskupení na C_1 , C_2 a C_3 při středních, respektive C_2 , C_3 a C_4 při krajních β - D – glukopyranózových jednotkách a nakonec pyranózový cyklus v konformaci C_1 .

Chemické vlastnosti celulóзовé makromolekuly vyplývají z uvedených strukturálních prvků jako celku, které se mohou zúčastnit v určitých podmínkách chemických reakcí a jsou ovlivněné nadmolekulovou strukturou celulózy.

Celulóza makromolekula poskytuje mnohé reakce uvedených strukturálních prvků, které podle ROGOVINA můžeme rozdělit na tyto následující typy:

- 1. Substituce vodíku v hydroxylových skupinách ;**
- 2. Selektivní oxidace hydroxylových skupin;**
- 3. Nukleofilní substituce hydroxylových skupin;**
 - a) intermolekulová
 - b) intramolekulová
- 4. Reakce radikálové adice ;**
- 5. Reakce elektrofilní substituce ;**
- 6. Blokovaná a štěpená kopolymerizace**

Mimo uvedené reakce jsou velmi závažné reakce uskutečňující se na celulóзовé makromolekule účinkem kyselého zásaditého prostředí a vzdušného kyslíku, při kterých se degraduje celulóзовá makromolekula. Uvedené reakce probíhají i při výrobě a zušlechťování buničtin, chemické modifikaci celulózy, a reakce se uskutečňuje v kyselo alkalickém prostředí. V tomto případě jsou to nežádoucí vedlejší účinky, které zpřičinují znehodnocení produktu. Je možno zařadit sem i celulózy účinkem světla a vzdušného kyslíku a rozklad celulózy enzymy, který se uplatňuje při stárnutí celulózy.

Chování celulózy při chemických reakcích se často charakterizuje termíny reaktivita a přístupnost. Termín reaktivita celulózy představuje schopnost celulóзовé makromolekul (jejich strukturálních prvků) reagovat s reakčním činidlem a termín přístupnost vyjadřuje schopnost prostoupení reakčního činidla k reakčním centřům celulózy.

Důležitou roli zde má nadmolekulová struktura, která ovlivňuje prostupnost strukturálních prvků celulózy. Když reakční činidlo nemůže proniknout do vláken a vlákno za daných podmínek nenabotná, reakce se uskutečňuje jen na povrchu vláken. Když pronikne mezi mikrofibrily, reakční rychlost se zvýší, ale získáme nehomogenní produkt, stavební jednotky v krystalických oblastech se reakce nezúčastní. Proto je důležité při přípravě celulóзовých derivátů zpřístupnit reakci pro všechny stavební jednotky celulózy. [6]

1.4.1 Určení stupně substituce a polohy substituentů derivátů celulózy

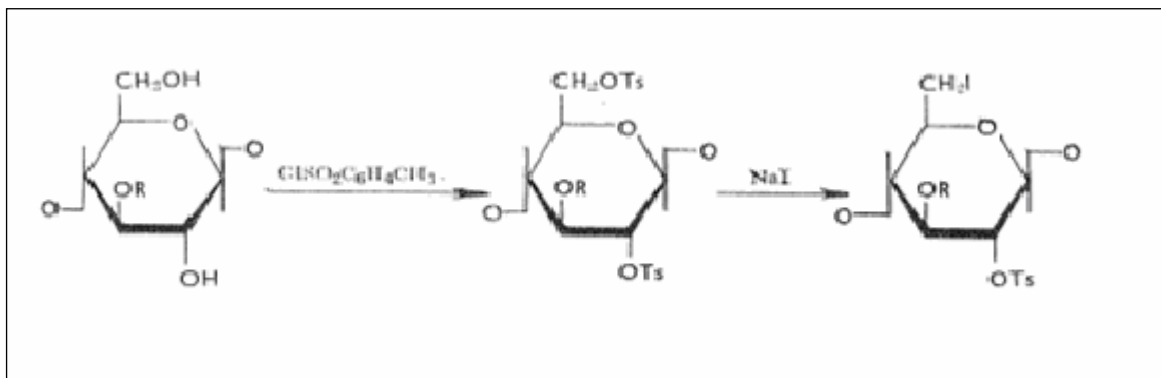
Množství vázaných substituentů je možno zjistit pomocí elementární analýzy, čísla zmídelněná (acylderiváty), případně jinými vhodnými analytickými metodami, jako určení alkylových zbytků Zeisselovou metodou apod. Zjištěné množství substituentů se vyjadřuje jako hmotnostní zlomek vázaného zbytku z celkové hmotnosti derivátů násobený 100 [%], ale častěji se vyjadřuje jako stupeň substituce. Stupeň substituce (SS) udává, kolik hydroxylových skupin β -D-glukopyranózové stavební jednotky se zúčastnilo reakce a může mít hodnotu 0 až 3. Po přepočtu na 100 stavebních jednotek nabývá hodnot 0 až 300 a označuje se písmenem γ .

Často je třeba zjistit kromě množství vázaných substituentů i jejich polohu na β -D-glukopyranózových jednotkách celulózy, buď z hlediska sledování selektivní reaktivity jednotlivých hydroxylových skupin nebo proto aby se zkoumal vztah mezi chemickou strukturou a fyzikálně-chemickými a mechanickými vlastnostmi.

Jestliže zkoumáme polohu substituentů, je třeba určit :

- a) celkové množství volných hydroxylových skupin
- b) množství volných primárních hydroxylových skupin
- c) množství volných sekundárních hydroxylových skupin

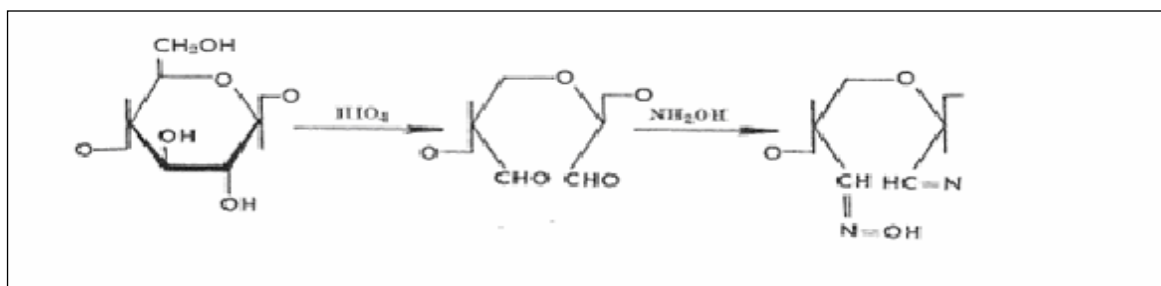
Celkové množství volných hydroxylových skupin se zjistí tak, že se úplně acylují 4-toluensulfochloridem v přítomnosti pyridinu a potom se určí elementární analýzou množství 4-toluensulfonových zbytků pomocí obsahu síry.[6]



Obr. 7 Při účinku jodidu sodného na tosylový derivát celulózy se substituuje tosylový zbytek na C₆ jódem a z obsahu jódu je možno vyčíslit množství primárních hydroxylových skupin

Na místo substituce tosylového zbytku (Ts) a NaI je možné využít substituci s KCNS a množství volných primárních hydroxylových skupin zjistit z obsahu dusíku.

Rozdíl mezi celkovým množstvím volných hydroxylových skupin a množstvím volných primárních hydroxylových skupin udává množství volných sekundárních hydroxylových skupin.



Obr. 8 Volné primární hydroxylové skupiny můžeme určit také pomocí alkylace trifenylmethylchloridem v přítomnosti pyridinu a glykolové seskupení na C₂ a C₃ pomocí oxidace kyselinou jodistou vzniká 2,3 – dikarboxylcelulóza

V tomto případě se zjišťuje spotřeba kyseliny jodisté, případně se zjišťuje obsah karboxylových skupin z obsahu dusíku.

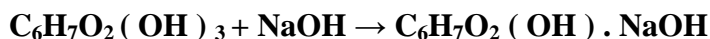
1.4.2 Substituce vodíku v hydroxylových skupinách celulózy

Substituce vodíku hydroxylových skupin celulózy kovy alkalizací a acylací má velký praktický význam a věnuje se jí značná míra pozornosti. Účinkem koncentrovaných roztoků hydroxidu sodného na celulózu velmi nabotná a fyzikální vlastnosti vláken se mění. Mění se röntgenogram celulózy a regenerovaná celulóza se odlišuje od ostatních. Účinek 18 až 25 % hydroxidu sodného má velký průmyslový význam při výrobě viskózního hedvábí.

Působení hydroxidových alkalických kovů na celulózu je možné znázornit reakcí :



Dosáhneme rovnovážného stavu a množství alkoholátu celulózy zaujímá koncentraci použitého hydroxidu sodného. Druhou krajní reakcí je molekulová sloučenina :



Hydroxylové skupiny celulózy podle všeobecně platných zákonitostí nejsou reaktivnější jako hydroxylové skupiny jednoduchých alkoholů. Významné postavení má hydroxylová skupina na C₂, která je ve spojení s glukozidickým seskupením a má kyselé vlastnosti. V tomto případě substituce vodíku může probíhat rychleji. Dá se usoudit, že v přítomnosti vody nevzniká alkoholát při hydroxylových skupinách celulózy, které jsou méně kyselé jako acyklické alkoholy a budou reagovat jen za vzniku molekulových sloučenin. Vyšší reaktivita hydroxylové skupiny na C₂ s vodným roztokem hydroxidu sodného se skutečně zjistila. Metylací alkalické celulózy a následující úplnou hydrolýzou se získala glukóza se stupněm substituce 3. [2]

O – alkylderiváty celulózy vznikají O – alkylací alkalické celulózy alkylačními činidly (alkylhalogenidy, alkylsulfáty, étery- fenyl- a naftalénsulfonové kyseliny), O – alkylací alkalické celulózy se sloučeninami s nestálými napnutými cykly (etylóxid, propylénoxid, apod.) a adicí celulózy na nenasycené sloučeniny (akrylonitril, akrylamid) Michaelovou

reakcí. Na komerční účely se připravují s rozličnými stupni substituce (tab. 2) přičemž převážná většina z nich je rozpustná ve vodě.

Estery celulózy se připravují reakcí celulózy s anorganickými a organickými kyselinami, jejich anhydridy a chloridy. Z celulóзовých esterů má největší význam nitrocelulóza (nitrát celulózy), která se připravuje s různým obsahem dusíku (stupněm substituce) nitrací chemické buničiny.[2]

Tab. 2 Průmyslově vyráběné étery celulózy[9]

Éter celulózy	Reakční činidlo	Charakteristika	
		Rozpustnost	Stupeň substituce
Karboxymethylcelulóza (Na)	Kyselina chlórctová	Voda	0,5 až 1,2
Methylcelulóza	Methylchlorid	Voda	1,5 až 2,4
(Hydroxypropyl) (metyl) celulóza	Methylchlorid a propylénoxid	Voda	1,5 až 2,0
(Hydroxyetyl) (metyl) celulóza	Methylchlorid a etylénoxid	Voda	1,5 až 2,0
Hydroxyetylcelulóza	Etylénoxid	Voda	1,3 až 3,0
Etylcelulóza	Etylchlorid	Organické rozpouštědlo	2,3 až 2,6
(Etyl) (metyl) celulóza	Etylchlorid a metylchlorid	Voda	1,0 až 1,3
(Kyanoetyl) celulóza	akrylonitril	Organické rozpouštědlo	2,0

Nitruje se směsí, která se může skládat z rozličných sloučenin, kyselina dusičná – kyselina sírová – voda, kyselina dusičná – oxid fosforečný – kyselina fosforečná, kyselina dusičná – kyselina orthofosforečná , kyselina dusičná – kyselina octová a kyselina dusičná – anhydrit kyseliny octové. Nitrocelulóza s obsahem dusíku 10,7 až 12,3 % se využívá na nátěrové hmoty, filmy a lepidla, a nitrocelulóza s obsahem 12,0 až 13,5 % dusíku na výrobu bezdymného střelného prachu.

Tab. 3 Přehled základních druhů vybrané acetylcelulózy [9]

Stupeň substituce	Rozpustnost	Použití
1,8 až 1,9	Voda–propanol- chloroform	Fólie
2,2 až 2,3	Acetón	Látky
2,3 až 2,4	Acetón	Acetátové hedvábí
2,5 až 2,6	Acetón	Filmy, plastické hmoty
2,8 až 2,9	Metylénchlorid-etanol	Plastické hmoty
2,9 až 3,0	Metylénchlorid	Kinofilm, elektroizolace

Sulfáty celulózy se připravují účinkem kysličníku sírového, chlór-sulfonové kyseliny a kyseliny sírové v kapalném kysličníku siřičitém a kysličníku sírovém v dimetylformamidu.

Xantogenát celulózy vzniká účinkem sirouhlíku na alkalické celulóze hydrolyzuje a jako ester není stálý. Používá se jako meziproduct viskózního hedvábí a celofánu.

Z esterů celulózy organických kyselin je nejdůležitější acetyl. Acetylce se uskutečňuje účinkem směsi anhydridu kyseliny octové, a kyselina sírová se používá jako katalyzátor. Když se jako katalyzátor použije kyselina sírová na monoacetylsírovou a diacetylsírovou kyselinu, která reaguje s celulózu a vznikají sulfáty celulózy. Přítomné sulfáty na acetylcelulóze zapříčiňují, že je acetylcelulóza nestabilní. Acetylcelulóza často nahrazuje nitrocelulózu pro její hořlavost.

Propionylcelulóza a butyrylcelulóza se připravují acylací anhydridy a chloridy kyselin v přítomnosti pyridinu nebo dimetylformamidu.

Mimo uvedené všeobecné způsoby, při kterých jde o účinek reakčních činidel na celulózu, je možné připravit některé celulózové deriváty reakcemi uskutečněnými na azylových, respektive arylových zbytků celulózy. Například redukcí 4 – nitrobenzoylcelulózy, adicí izolací na celulózu vznikají **uretanové deriváty**, účinkem aminů na xantogenát celulózy. Vznikají **tiouretany**

1.4.3 Relativní reaktivita hydroxylových skupin celulózy

Je možné očekávat, že relativní reaktivita hydroxylových skupin celulózy se bude měnit s typem chemické reakce a také to bude záviset na reakčních podmínkách. Relativní reaktivita hydroxylových skupin celulózy se zjišťuje metodami na určení distribuce substituentů na C₂, C₃ a C₆ odpovídajících celulóзовých derivátů. Rozložení substituentů je možné identifikovat pomocí specifických reakcí (acylace 4 – toluensulfochloridem a substitucí tosylového zbytku jodidem sodným, alkylace trifenylmetylchloridem, oxidace kyselinou jodistou, respektive octanem olovičitým apod.). Jestliže je substituent vázaný pevnou vazbou (éterovou) možno separovat a identifikovat odpovídající deriváty D – glukózy po úplné hydrolyze zkoumaného derivátu. [7]

Reaktivita jednotlivých hydroxylových skupin se zjišťuje při reakcích s praktickým významem, kde se vyžadují detailnější poznatky o chemické struktuře ve spojitosti s vlastnostmi derivátů. Při acetylaci celulózy účinkem směsi ve složení : anhydrit kyseliny octové - kyselina octová, reaguje při 100°C primární hydroxyloví skupina pětikrát rychleji, než hydroxylové skupiny na C₂ a C₃. Při běžné teplotě je reakce pomalejší, ale poměr relativní reaktivity primární hydroxylové skupiny k sekundárním skupinám je 16 : 1. Když přidáme katalyzátor chlorid zinečnatý, jejich reaktivita je v poměru 5 : 1 a jestliže se přidá kyselina sírová, potom je poměr 2,5 : 1 apod. [7]

Tab. 4 Relativní reaktivity hydroxylových skupin celulózy při alkylaci celulózy

Alkylační činidlo	Relativní reaktivita		
	C ₂	C ₃	C ₆
Etylénoxid	3	1	10
Dimetylsulfát	3,5	1	2
Metylchlorid	5	1	2
Etylchlorid	4,5	1	2
Diazometan	1,2	1	1,5
Kyselina monochlóroctová	2	1	2,5

1.5 Fyzikální postupy úpravy povrchových vlastností

Fyzikální postupy úpravy povrchových vlastností celulózy a jejich derivátů můžeme v zásadě rozdělit do následujících skupin :

- A) fotochemické
- B) plazmochemické
- C) termické
- D) mechanické

Všechny uvedené postupy jsou založeny na generaci volných radikálů v povrchových vrstvách zkoumaných těles respektive v celém objemu testovaného povrchu. Komplexně se touto problematikou zabývá NYOK-SAI- HON, a dále tým Japonských výzkumníků Yoshitaka Ogiwara a spol. [1]

Mezi fyzikální metody patří především termodynamické založené na stanovení povrchové energie to jak její polární , tak i její disperzní složky, dále diferenciální termografická analýza a diferenciální skenovací kalorimetrie. Posledně jmenované nám mohou poskytnout především informace a inkorporaci plynných a kapalných látek v tělese derivátů a údaje o termické stabilitě modelových vrstev. Důležitým se jeví taktéž studium sorpce především vodních par a difúze přes tenké vrstvy modelových látek respektive stanovení kinetických parametrů difúzního procesu rozpouštění tuhých polymerních fází.

Přehled o aplikovaných metodách stanovení povrchových vlastností tenkých polymerních filmů je v následující tabulce č. 4.

1.6 Rozpouštědla celulózy

Rozpouštědlem celulózy rozumíme kapalinu , která zruší vodíkové vazby a nadmolekulovou strukturu celulózy a solvatuje celulóзовou makromolekulu, případně se na uvolněné hydroxylové skupiny sama naváže a vznikají molekulové sloučeniny. Celulóza při účinku rozpouštědel nejdříve nabobtná a po té vznikají viskózní koloidní roztoky.

Chemická struktura celulózy, silné intermolekulové vodíkové vazby podmiňující nadmolekulovou strukturu celulózy zapříčiní, že se celulóza nerozpouští ve vodě a běžných organických rozpouštědlech. Celulóza se rozpouští v omezeném počtu rozpouštědel, které je možné podle chemického charakteru rozdělit na několik skupin:

A) roztoky anorganických solí

B) anorganické kyseliny

C) organické amoniové zásady

D) komplexní amoniové soli anorganických hydroxidů a jejich analogy s 1,2- diaminoethanem

Celulóza s nižším polymerizačním stupněm se rozpouští v koncentrovaném roztoku chloridu zinečnatého (popřípadě i chloridu hlinitého, cíničitého a titaničitého) při zvýšené teplotě.

Nabobtnávání celulózy se snižuje pro kationy v pořadí **Li > Na > K > Rb > Cs > Mg > Ca > Sr > Ba** a pro aniony v pořadí **CNS > I > Br > Cl > F** . Celulóza s vysokým polymerizačním stupněm v uvedených rozpouštědlech nabobtnává, ale nerozpouští se.

Celulóza je rozpustná ve 72 až 100 % kyselině sírové, kyselině chlorovodíkové s vyšší koncentrací než 42 % při zvýšeném tlaku a 85 až 100 % kyselině fosforečné. Současně celulóza velmi hydrolyzuje a snižuje se tak její polymerizační stupeň. Zředěním roztoku vodou se regeneruje celulóza II s nižším polymerizačním stupněm. Mezi novější sledovaná rozpouštědla patří např. kapalný kysličník siřičitý a 50 až 60 % roztok N_2O_4 v organických rozpouštědlech (nitroparafíny, nitrily kyselin, diarylketony, estery) a roztok kysličníku dusného v dimethylsulfoxidu, který byl patentovaný jako prostředek na vytváření mezivláknitých vazeb celulózových tkanin. Dále v poslední době byla zjištěna dobrá rozpustnost celulózy v N,N- dimethylforamidu a N,N – dimethylacetamidu s přidávkou N_2O_4 a nitrozylchloridu. Na rozpuštění celulózy v N,N- dimethylforamidu je potřebné, aby molární poměr N_2O_4 k celulóze byl nejméně 3 : 1 a nitrozylchloridu k celulóze 8 : 1. Celulózu je možné špatně vysrážet vodou či alkoholem.

Vodné roztoky amoniaku a kapalný amoniak při běžné teplotě celulózu nerozpouští. Některé organické analogy amoniaku jako tetraalkylamoniumhydroxidy ($R_4 N^+ OH^-$) celulózu nabotná a postupně pak rozpouští. Bylo zjištěno celulózu rozpouští tetraalkylamoniové zásady s relativní molekulovou hmotností vyšší než 150, zásady s nižší relativní molekulovou hmotností celulózu opět jen nabotnají.

Účinkem vodných roztoků hydroxidů alkalických kovů celulóza nabotnává a vznikají pak odpovídající molekulové sloučeniny a u roztoků s vyšší koncentrací vznikají alkoholy.

Největší význam jako rozpouštědlo celulózy má amoniumhydroxid mědnatý (Schweizerovo činidlo) $[Cu(NH_3)_n(OH)_2]$, který vzniká působením amoniaku na hydroxid mědnatý. V přítomnosti vzdušného kyslíku oxiduje amoniak komplexu na kyselinu dusitou a dále na vyšší oxidační stupně. Oxidaci celulózy v přítomnosti kyslíku lze odstranit jen přidáním kovové mědi, která váže přítomný kyslík. Již zmiňované Schweizerovo činidlo se používá při výrobě mědnatého hedvábí.

Byli připraveny i další podobná rozpouštědla z hydroxidu nikelnatého $[Ni(NH_3)_6(OH)_2]$ a kademnatého $[Cd(NH_3)_6(OH)_2]$, které se nazývají cuoxam, nioxama cadoxam.

Z dalších rozpouštědel je třeba vzpomenout na železitosodný komplex kyseliny vinné. V systému $Fe^{3+} - NaOH -$ kyselina vinná může vytvářet dva komplexy. Při molárním poměru $Fe(OH)_3 : \text{kyselina vinná} : NaOH$ 1 : 1 : 1 vzniká komplex $[(C_4H_2O_6)Fe]Na$ a při molárním poměru 1 : 3 : 6 komplex $[(C_4H_3O_6)_3Fe]Na_6$, který má lepší rozpouštěcí vlastnosti. Sodíkový kation můžeme nahradit draslíkovým nebo litiovým kationem.

Roztoky celulózy v komplexu $[(C_4H_3O_6)_3Fe]Na_6$ jsou na sledování dostatečně stálé, ale v přítomnosti kyslíku celulóza degraduje. Analýzou degradačních produktů se zjistilo, že oxidace se uskutečňuje na C_2 a C_3 glukopyranózových jednotkách celulózy.

1.7 Ultrafialové, infračervené a NMR – spektrum celulózy

Spektrofotometrické zkoumání celulózy v ultrafialové a viditelné oblasti je komplikované, protože rozpouštědla vhodná na rozpouštění celulózy nejsou často vhodná pro spektrofotometrické metody zkoumání.

Tab. 5 Hodnoty infračervených spekter celulózy I a II (640 – 3500 cm^{-1}) [2]

Celulóza I		Celulóza II		Přirazení skupin
Frekvence [cm^{-1}]	Polarizace	Frekvence [cm^{-1}]	Polarizace	
663	⊥	650	⊥	OH deformační
~700	⊥	700		Mimo roviny
~740	⊥	760	⊥	CH ₂ deformační (rocking)
~800	⊥	800	⊥	Pulzační frekvence pyranového cyklu
895		892		Valenční, cyklu(stretching) C ₁ - Hd
		965		
985	⊥	996		
1000		1005	⊥	CO valenční (stretching)
1015		1020		
1035		1035	⊥	
1058		1060		
		1078		
1110		1107		Valenční, cyklu (stretching)
1125				
1162		1155		C-O-C valenční (stretching)
1205	⊥	1200	⊥	OH deformační (bending)
1235		1225	⊥	
1250	⊥	1257	⊥	
1282		1277		CH deformační (bending)
1317	⊥	1315	⊥	CH ₂ deformační (wagging)
1336	⊥	1335		OH deformační (bending)
1358		1365		
1374		1375		CH deformační (bending)
1430		1416		CH ₂ deformační (wagging)
		1440		
1455	⊥	1470	⊥	CH deformační (bending)
1635		1635	-	Adsorbovaná voda
2853		2850		CH ₂ valenční (stretching)
2870	⊥	2874	⊥	
		2891	⊥	
2910	⊥	2904	⊥	
2945	⊥	2933	⊥	CH ₂ valenční (stretching)
		2955		
2970		2968		
		3175	⊥	OH valenční (stretching) intermolekulární vodíkové vazby
3275				OH valenční (stretching) intermolekulární O ₃ - H ...O ₅ vodíkové vazby

3305	┌	3305	┌	
3350		3350	┌	
3375				
3405	┌	3447		OH valenční (intermolekulové vodíkové vazby)
3450		3448		OH valenční(volné hydroxylové skupiny

NMR – spektroskopie, která se často využívá v chemii sacharidů, má omezené použití při zkoumání celulózy a jejích derivátů. Na zkoumání jsou vhodné málo viskózní roztoky látek s dostatečnou koncentrací. Celulóza a její deriváty jsou nerozpustné v rozpouštědlech, které se běžně používají v NMR – spektroskopii. Rozpouštědla vhodná pro celulózu obsahují paramagnetické složky a mimo to jsou roztoky při vyžadované koncentraci příliš viskózní, což má nepříznivý účinek. Celulóza se zkoumala v deuterovaném cadoxamu [$\text{Cd}(\text{ND}_3)_4(\text{OD})_2$] a roztoku chlorid antimonitý - chlorid arzenitý – hydroxid draselný. NMR – spektroskopie se lépe uplatňuje v chemii celulózy, když se aplikuje na nízkomolekulové modelové látky a celulózové deriváty rozpustné v organických rozpouštědlech. [6]

Studium generace volných radikálů ve všech uvedených citacích byla konána metodou elektronová paramagnetická rezonance. Elektronovou paramagnetickou rezonancí (EPR) bylo zjištěno, že bavlněná celulóza účinkem UV záření mění své fyzikální vlastnosti, zejména je snižována mechanická pevnost, klesá polymerační stupeň a vzrůstá rozpustnost v alkalických vodných roztocích. V důsledku zvyšování obsahu aldehydických a ketonických skupin roste možnost vázat mědnaté kationy (tzv. mědní číslo). Fragmentace molekuly je zakončena z pravidla koncem degradací ve smyslu Norrishových reakcí vedoucích k liberalizaci CO_2 a H_2O . Podobný účinek má také ionizační záření, které má stejný charakter jako UV záření. [3]

Zjistil, že ve všech případech dochází k tvorbě volných radikálů v důsledku absorpce UV záření v oblasti 3250 – 4000 Å. Další autoři, kteří se uvedenou problematikou zabývali zjistili, že generované radikály mají situovaný elektron především na kyslíkatém atomu. [4]

Zajímá je, že tvar (EPR) spektra silně závisí od obsahu vlhkosti. S rostoucím obsahem vlhkosti mezi 5 – 7 % je pozorovaný pokles EPR signálů, přičemž další prudký pokles je pozorován při dalším vzrůstajícím obsahu H_2O . Rozklad celulózových makromolekul mnoha akceleronot přítomné fotosenzibilátory, kde můžeme zařadit chlorid železitý, síran mědnatý, benzofenon, nitrát stříbrný, síran nikelnatý, benzoylperoxid, peroxid vodíku,

...Už nepatrné stopy uvedených látek vedou ke zvýšení EPR absorpčních pípů. Největší efekt z uvedených mají železité ionty. N. Y. Hon dále zjistil, že volné radikály generované v celulóze ozařované světlem a vlnové délce větší než 2537 Å a světlem o vlnové délce větší než 3400 Å mají rozdílnou povahu.

Ke stejným poznatkům dospěl i B. A. Golender a spol. [5]

Plazmochemické reakce celulózy a jejich derivátů mají podobný průběh jako reakce generované teplem. Proto jim nebudeme věnovat zvláštní pozornost.

1.8 Hemicelulóza

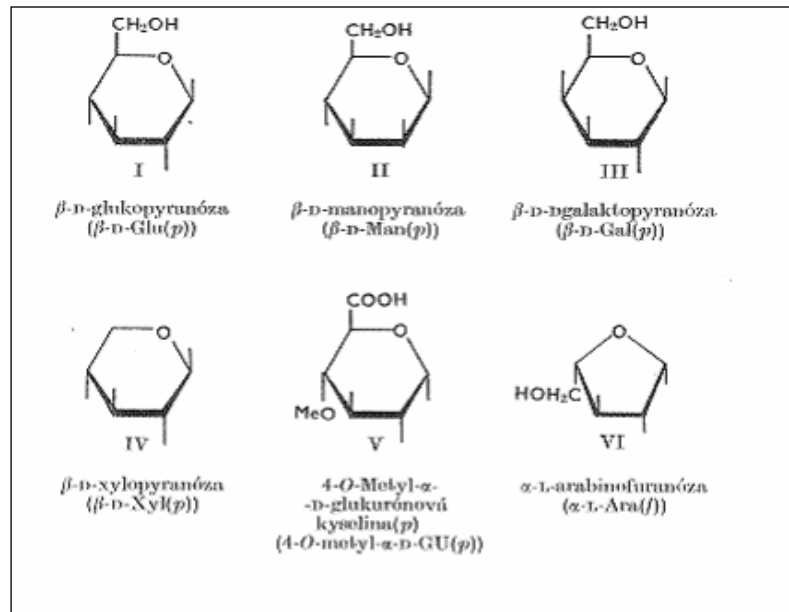
Hemicelulóza se od celulózy liší nižší relativní molekulovou hmotností a menším stupněm krystalického podílu. Na stavbě se podílejí beta-D glukopyranosy a další monosacharidy jak hexosy, tak i pentosy a eventuálně i jejich methylderiváty. Doprovázejí celulózu v jednotlivých vrstvách buněčné stěny. Převládá u nich amorfnní část. Mohou rovněž tvořit krystality. Ze dřeva je lze extrahovat pomocí zředěných alkálií a lehce hydrolyzovat zředěnými kyselinami za tepla.[4]

1.8.1 Výskyt hemicelulózy

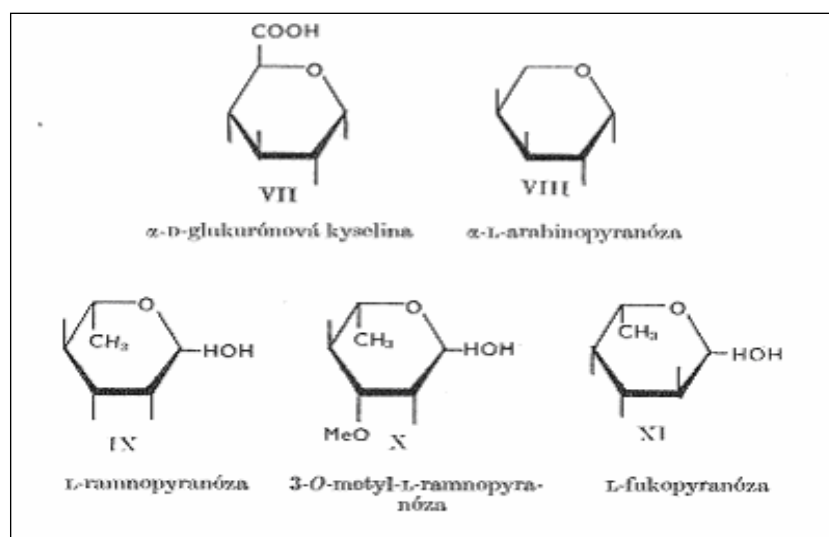
Podíl hemicelulos činí u jehličnanů 15 – 25 % , u listnatých stromů 25 – 35% . Nejdůležitější hemicelulóza dřeva listnatých stromů jsou xylany (beta-D xylanopyranosonové jednotky). Řada polysacharidů. Kromě D-glukózy obsahují jako stavební jednotky různé monosacharidy, např. D-xylózu, D-galaktózu, L-arabinózu, uronové kyseliny, s nižším stupněm polymerace a tím i nižší relativní molekulovou hmotností a s nízkým podílem krystalické části. Jsou to rovné, lineární polysacharidy (polymerační stupeň je 100 – 200) s krátkými postranními řetězci. Doprovází celulózu v jednotlivých vrstvách buňčných stěn dřeva. Tvoří zde tmelící vrstvu mezi celulózními řetězcovými makromolekulami, váže se na ni lignin.

1.8.2 Stavební jednotky hemicelulózy

Stavební jednotky celulózy jsou na obrázku č. 8. Vidíme, že mezi stavebními jednotkami hemicelulóz převládají pyranózové struktury



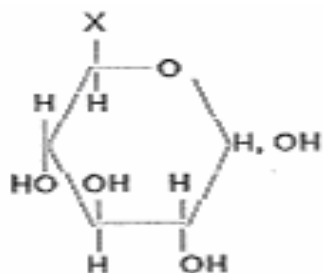
Obr. 9 Základní stavební jednotky hemicelulózy



Obr. 10 Stavební jednotka hemicelulózy vyskytující se zřídka

U morfologii sacharidů vidíme, že stavební jednotky hemicelulóz se rozdělují v podstatě do tří morfologických řad : [3]

I. D- glukózový typ



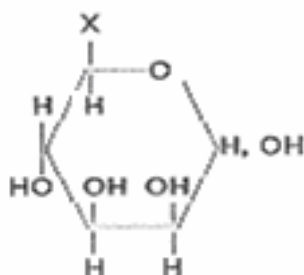
Za x dosadíme:

- H
- CH₂OH
- COOH

je to :

- D- xylóza
- D- glukóza
- D- glukuronová kyselina

II. D- manózový typ

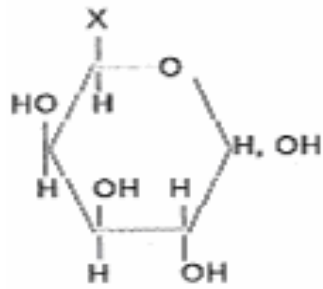


Za x dosadíme :

- CH₂OH
- CH₃

je to :

- D- manóza
- D- ramnóza

III. D- galaktózový typ**Za x dosadíme :**

- H
- CH₂OH
- CH₃
- COOH

je to :

- L- arabinóza
- D- galaktóza
- D- fukóza
- D- kyselina galakturónová

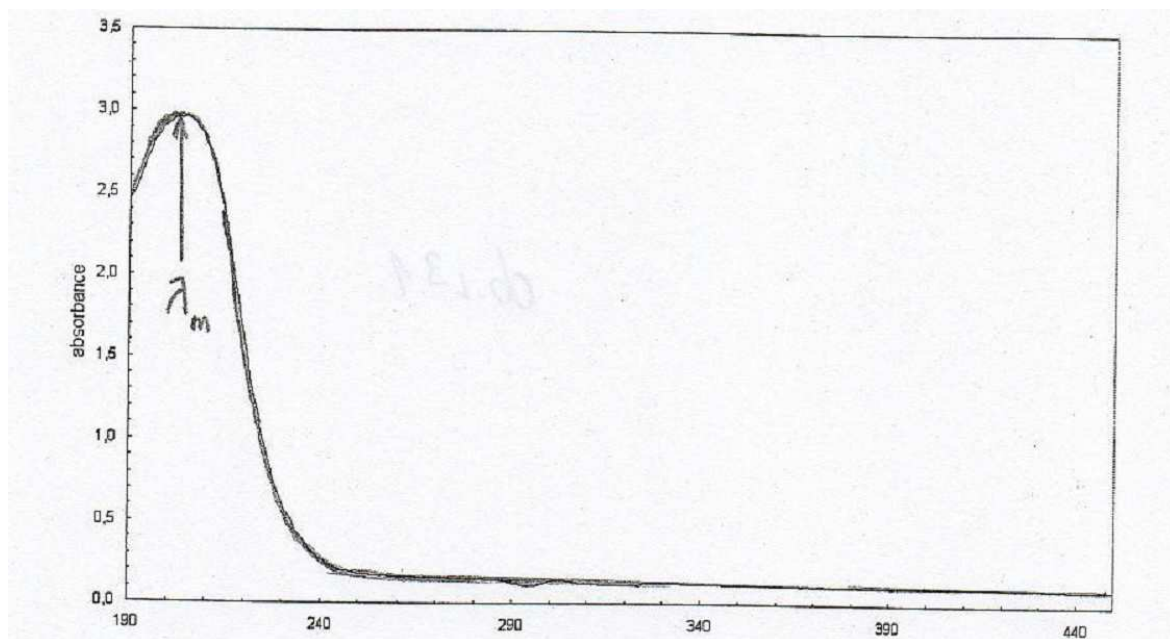
II. PRAKTICKÁ ČÁST

1.1 Charakterizace vzorku HEC

Jako subjekt povrchové transformace byla vybrána hydroxyethylcelulóza, průmyslové provenience výrobek firmy Hercules Inc. USA, obchodní označení Natrosal 250 LR. Jedná se o produkt nižší molekulové hmotnosti (60 000 Da) u středního stupně substituce. Z tohoto polymeru byly připraveny 3 % hm. Vodní roztoky, které se odlévaly na Petriho misky tak, aby výsledky filmu dosáhly po odpaření rozpouštědla celkovou tloušťku 15 μm . Vzorek byl charakterizován UV-VIS spektrem.

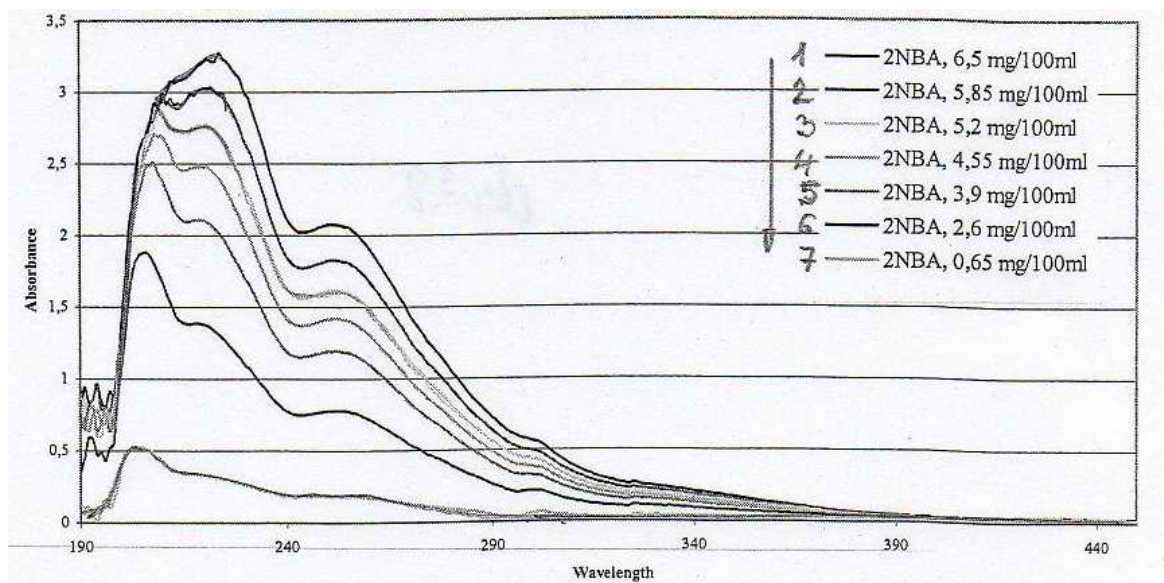
1.1.1 Modifikační reaktant

Modifikace povrchu byla provedena reakcí o-nitrobenzaldehydem postupem popsáním v monografii [6]



Obr. č 11 UV – VIS spektrum HEC

Za tímto účelem byly připraveny roztoky o – nitrobenzaldehydu o různých koncentracích jak je zřejmé z obrázku číslo 12, je zde více směsi obj.% alkoholu / H₂O.



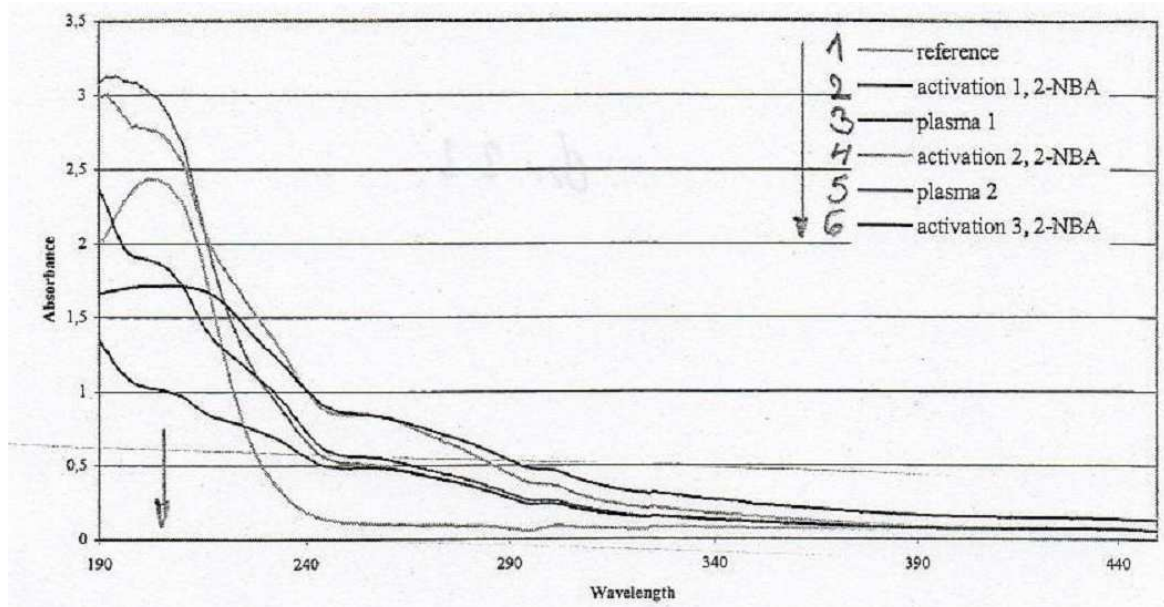
Obr. č 12 UV – VIS spektrum o – nitrobenzaldehyden o různých koncentracích v ethylalkoholu

V tomto spektru je zřejmá přítomnost všech excitačních chromoforů vytvářejících přechody singulární ve smíšené.

1.2 Fotochemická aktivace

Tenký film HEC byl vrstven alkoholicko-vodným roztokem o – nitrobenzaldehydu a v průběhu 10 minut probíhala jeho sorpce na povrchu HEC. Poté bylo provedeno vysušení pomocí sušárny povrchové vrstvy reaktantu a film byl exponován polychromatickým světlem vysokohlukové výbojky HBO 500, jehož světelný tok byl kolimován křemenným kondenzorem tak, aby vznikl paraxní svazek. Intenzita světla byla změřena ferioxalátovým aktivometrem a stanoveno číselné hodnotě 2 W/cm². Doba expozice 100 a 150 sekund.

V následujícím obrázku je uvedeno výchozí spektrum a spektrum vzniklých produktů také výsledky fotochemické aktivace účinkem koronového výboje.



Obr. č 13 UV – VIS spektrum HEC modifikované *o*-nitrobenzaldehydem účinkem UV – VIS a koronového výboje

Výsledné produkty modifikace HEC *o*-nitrobenzaldehydem byly dále charakterizovány TGA a DTA. Produkt substituční modifikace je stabilní až do teploty 240 °C . Při této teplotě nastává zřetelný exotermický rozklad projevující se třemi extrémy:

- první extrém při teplotě 298 °C má charakter ganssovského prvku a souvisí s generací peroxidických skupin.
- druhý extrém při teplotě 315 °C pravděpodobně souvisí se vznikem endoperoxidů a vzhledem nitroderivátu respektive nitrozoderivátů.
- třetí protáhlý extrém v širokém teplotním intervalu od 380 °C je složitou koncentrací různých reakcí degradace řetězových molekul.

ZÁVĚR

Bylo provedeno teoretické a experimentální studium procesů úpravy povrchových vlastností celulóзовých derivátů fyzikálními a chemickými postupy.

První část bakalářské práce relativně se zabývá teoretickým základem procesů transformace „hydroxylového povrchu“ polymerů na základě znalostí struktury polymerního materiálu typu „celulóza“ případně jejich derivátů.

Detailně je traktována reaktivita celulózy a jejich derivátů, dále fyzikální struktura povrchu, dále jsou uváděny metody stanovení povrchových vlastností tuhé polymerní fáze.

V dalších částech těchto hlavní kapitoly jsou popsány možné postupy chemické přeměny celulózy a jejich derivátů. Důraz je kladen na substituční reakce probíhající na hydroxylových skupinách a srovnání s jejich reaktivitou.

Fyzikální postupy úpravy jejich vlastností a přehled rozpouštědel celulózy jsou uvedeny dále. UV –VIS, IČ a NMR spektra jsou stručně rozebírány na třech stranách.

V praktické části se uvádějí výsledky měření UV – VIS spekter vybraného derivátu celulózy – hydroxyethylcelulózy. Modifikace povrchu tenkého filmu byla provedena o-nitrobenzaldehydem aktivací UV zářením polychromatického zdroje a koronovým výbojem při střední termodynamické teplotě 298 K. Zjistilo se, že modifikační reakce probíhá v obou případech, avšak v různém rozsahu. Vzhledem na nedostatek času nebyla provedena detailní identifikace vzniklých produktů, která bude tudíž provedena v mé následující diplomové práci. Taktéž bude rozšířené spektrum reaktantů nejen aldehydického charakteru, ale i dalších reaktivních organických sloučenin.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] Nyok-Sai- Hon- J.Polymer Sci. Polym.chem.ed 13, 1347- 1361 (1975), ibis 13, 955-959 (1975), ibis 17, 441-454 (1979)
- [2] Y.Ogiwara, H.Kubota, Y.Murata, J. Appl. Polymer.Sci 18, 34-55, 34-62 (1974), ibid 18, 2057-2068 (1974)
- [3] T.N. Klaynert : Holzforgh . 18 – 24 (1964) . (Studoval EPR spektra celulózy ozářené UV zářením na vzduchu , v dusíku, v kyslíku a ve vákuu)
- [4] Y.Ogiwara , H.Kubota : J.Polym.Sci . Polym.Chem.Ed 11. 32-43, 32-53 (1973)
H. Kubota, Y. Ogiwara, H. Yamato : J. Appl.Polym.Sci 18, 1887- 1896 (1974)
- [5] Lapčík L., Pelikán O., Čeppan M.: Fotochemické procesy, Alfa, Bratislava 1989
- [6] Yoshii F., Zhao L.: Hydrogels of polysaccharide Derivates, NIM B(208), 320 (2003)
- [7] Lapčík L., Blecha J., Perlác J.: Cellulose chemical technology, 18, 367 (1984)
- [8] Pietsh G.J: Coutrib. Plasma Phys., 6, 1 (2001)
- [9] Chen F.F: Úvod do fyziky plazmatu, Academia, Praha 1984
- [10] Lapčík L.: Physical chemistry of interphase phenomena and their application, Bratislava 1983

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

nm	Nanometr je délková jednotka, 10^{-9} neboli 1 miliardtina metru.
μm	Mikrometr je odvozená jednotka soustavy SI v délce jedné milióntiny metru (10^{-6} m)
UV-VIS	Ultrafialovo-viditelná spektroskopie
FTIR	z angl. Fourier transform infrared (spectroscopy) označující experimentální spektroskopickou techniku.
NMR	NMR spektroskopie je fyzikálně-chemická metoda využívající interakce atomových jader s magnetickým polem, pomocí ní lze určit složení a strukturu molekul zkoumané látky i jejich množství
KCNS	Thiomočovina, sirná obdoba močoviny. Vyrábí se účinkem sulfanu na dusíkaté vápno. Používá se k výrobě umělých hmot a léčiv.
N_2O_4	Dimer oxidu dusičitého
Å	Jednotka 10^{-10} m

SEZNAM OBRÁZKŮ

- Obr. 1 Chemická stavba celulózy **Chyba! Záložka není definována.**
- Obr. 2 Uspořádání celulózy v mikrofibrilách **Chyba! Záložka není definována.**
- Obr. 3 Základní krystalová jednotka celulózy **Chyba! Záložka není definována.**
- Obr. 4 Prostorové uspořádání β - D (1 \rightarrow 4) vázaných D- glukopyranózových jednotek v krystalitě celulózy o délce 1,028 nm.... **Chyba! Záložka není definována.**
- Obr. 5 Sorpční izoterma celulózy (bavlna) **Chyba! Záložka není definována.**
- Obr. 6 Sorpce vody na celulózu. Molekuly vody se vážou v amorfní oblasti na volné hydroxylové skupiny (A) na hydroxylové skupiny uvolňující se procesem bobtnání (B) a molekuly vody vázané už na celulózu (C) **Chyba! Záložka není definována.**
- Obr. 7 Při účinku jodidu sodného na tosylový derivát celulózy se substituuje tosylový zbytek na C₆ jódem a z obsahu jódu je možno vyčíslit množství primárních hydroxylových skupin **Chyba! Záložka není definována.**
- Obr. 8 Volné primární hydroxylové skupiny můžeme určit také pomocí alkylace trifenylmethylchloridem v přítomnosti pyridinu a glykolové seskupení na C₂ a C₃ pomocí oxidace kyselinou jodistou vzniká 2,3 – dikarbonylcelulóza **Chyba! Záložka není definována.**
- Obr. 9 Základní stavební jednotky hemicelulózy **Chyba! Záložka není definována.**
- Obr. 10 Stavební jednotka hemicelulózy vyskytující se zřídka **Chyba! Záložka není definována.**
- Obr. 11 UV – VIS spektrum HEC.....35
- Obr. 12 UV – VIS spektrum o – nitrobenzaldehyden o různých koncentracích v ethylalkohlu.....3
- 6
- Obr. 13 UV – VIS spektrum HEC modifikované o-nitrobenzaldehydem účinkem UV – VIS a koronového výboje.....37

SEZNAM TABULEK

Tab. 1 Parametry krystalové mřížky krystalových modifikací celulózy	14
Tab. 2 Průmyslově vyráběné étery celulózy	22
Tab. 3 Přehled základních druhů vybrané acetylcelulózy	23
Tab. 4 Relativní reaktivity hydroxylových skupin celulózy při alkylaci celulózy	24
Tab. 5 Hodnoty infračervených spekter celulózy I a II ($640 - 3500 \text{ cm}^{-1}$) [2]	28

